

Family list

1 family member for:

JP10134961

Derived from 1 application.

1 LIGHT EMITTING ELEMENT

Publication info: JP10134961 A - 1998-05-22

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

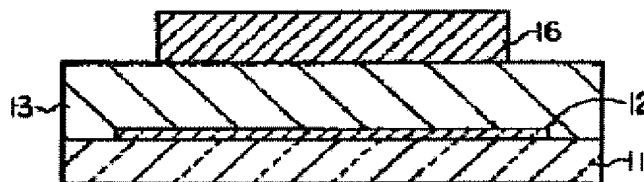
LIGHT EMITTING ELEMENT

Patent number: JP10134961
Publication date: 1998-05-22
Inventor: MAJIMA YUTAKA; HIRAOKA TOSHIRO; HAYASE SHUJI; TAKAMI NORIO
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
- international: **H05B33/14; C09K11/06; F21K2/08; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; H05B33/14; C09K11/06; F21K2/00; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14; F21K2/08**
- european:
Application number: JP19960291734 19961101
Priority number(s): JP19960291734 19961101

Report a data error here

Abstract of JP10134961

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ECL element high in a light emitting efficiency by reducing the oxidation of electrons implanted into a light emitting layer at an anode, or reducing the reduction of them at a cathode in holes. **SOLUTION:** This light emitting element is equipped with paired electrodes 12 and 16, and with a first light emitting layer 13 which is interposed between the aforesaid paired electrodes 12 and 16, and includes light emitting material and electrolyte, and it is so designed that the anions of the aforesaid electrolyte include ions whose positions are fixed in the first light emitting layer 13, and a ratio of the anion groups fixed in the light emitting layer 13 to the total anion groups in the first light emitting layer 13, shall be 0.0001 to 0.99.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-134961

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int. Cl. ⁶
H05B 33/14
F21K 2/08
// C09K 11/06

識別記号

F I
H05B 33/14
F21K 2/08
C09K 11/06

2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願平8-291734

(22) 出願日 平成8年(1996)11月1日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 真島 豊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 平岡 俊郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

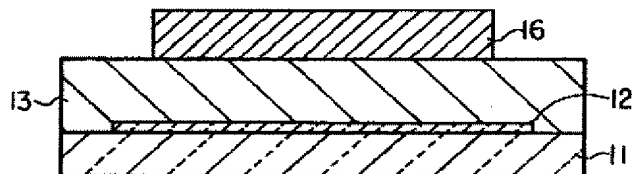
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光層に注入された電子の陽極での酸化又はホール陰極での還元を減少させて、発光効率の高いECL素子を提供すること。

【解決手段】 本発明の発光素子は、一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第1の発光層とを具備し、前記電解質の陰イオンが、前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンを含み、前記第1の発光層中の全陰イオン基数に対する前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンの陰イオン基数の比が、0.0001~0.99であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第1の発光層とを具備し、

前記電解質の陰イオンが、前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンを含み、

前記第1の発光層中の全陰イオン基数に対する前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンの陰イオン基数の比が、0.0001~0.99であることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第1の発光層とを具備し、

前記電解質の陽イオンが、前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項3】 一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第1の発光層とを具備し、

前記電解質の陰イオンが、前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンを含み、前記一対の電極のうち前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と、前記第1の発光層との間に設けられ、

発光性物質及び電解質を含み、

発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第1の発光層よりも、小さい第2の発光層を具備することを特徴とする発光素子。

【請求項4】 前記一対の電極のうち前記第1の発光層中で位置が固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と、前記第1の発光層との間に設けられ、発光性物質及び電解質を含み、

発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第1の発光層よりも、小さい第2の発光層を具備することを特徴とする請求項2に記載の発光素子。

【請求項5】 前記一対の電極の間に、前記固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と対をなす電極に接して設けられ、

発光性物質を含み、

発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第1の発光層よりも、小さい第3の発光層を具備することを特徴とする請求項3又は4のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的に発光層にキャリアが注入される発光素子に係り、より詳細には、発光効率の良好な電気化学発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、発光色を自由に変えることができること、種々の薄膜形成方法を選択できること、及び大面積の薄膜を形成することが可能であること等の特徴を有しており、注目を集めている。

【0003】この有機EL素子として従来から知られている注入型EL素子では、キャリアは、電極から有機発光層あるいは有機電荷輸送層に、トンネル過程やショットキー過程により注入される。そのため、電極-有機物層界面のミクロ的な剥離や、電極の酸化によりダークスポットが形成されやすく素子寿命が短かった。

【0004】また、低電圧駆動を実現するために、通常、有機物層の厚さを数千オングストローム程度にして、電極-有機物層界面に効率的に電界を印加することがなされているが、このように有機物層の厚さを薄くすると、厚さのムラによる局所的な電界の集中により、素子が破壊されるという問題を有していた。

【0005】これらの注入型EL素子の欠点を解決するために、ヒーガー（Heeger）らは、電気化学発光素子（以下ECL素子という）を考案した。ECL素子は、従来の注入型EL素子の有機発光層と有機電荷輸送層とのかわりに有機発光性物質と電解質等との混合物とからなる発光層を用い、これを一対の電極間にそれらの対向面と接するように配置したものである。このECL素子に適当な電圧を印加すると、電解質が電離し、陽イオンと陰イオンとがそれぞれ陰極と陽極近傍へと移動して、電極近傍に電気二重層が形成される。その結果、電極と発光層との界面に高い電界がかかり、かつ注入電荷が電極近傍のイオンによって補償されるため、電荷の注入が極めて容易に起こるようになる。そのため、注入型EL素子に比べて、低い電圧で比較的高い電流を素子に流すことができるようになった。

【0006】以上のように、上述のECL素子では、電荷の注入が容易に起こるため、低い電圧で多くの電流が流れ、また、一般に、このような直流駆動の有機EL素子では、発光輝度は素子を流れる電流値にほぼ比例することから、大幅な輝度の改善が期待されるが、実際には発光効率は期待される値までは改善されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述の問題について本発明者らが調査したところ、電極から発光層に注入された電子とホールが多くが、再結合して励起子を形成することなく、対向する電極へ到達してしまうことが原因であることが判明した。すなわち、注入された電子とホールの多くが発光に寄与せず単に電極間を移動するだけであるために、高い電流値から期待される値まで輝度が到達しないのである。本発明の目的は、発光層に注入された電子の陽極での酸化又はホールの陰極での還元を減少させて、発光効率の高いECL素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第 1 の発光層とを具備し、前記電解質の陰イオンが、前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンを含み、前記第 1 の発光層中の全陰イオン基数に対する前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンの陰イオン基数の比が、0. 0 0 0 1 ~ 0. 9 9 であることを特徴とする発光素子を提供する。

【0 0 0 9】本発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第 1 の発光層とを具備し、前記電解質の陽イオンが、前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンを含むことを特徴とする発光素子を提供する。

【0 0 1 0】本発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられ、発光性物質及び電解質を含む第 1 の発光層とを具備し、前記電解質の陰イオンが、前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンを含み、前記一対の電極のうち前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と、前記第 1 の発光層との間に設けられ、発光性物質及び電解質を含み、発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第 1 の発光層よりも、小さい第 2 の発光層を具備することを特徴とする発光素子を提供する。

【0 0 1 1】本発明は、上記発光素子において、前記一対の電極のうち前記第 1 の発光層中で位置が固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と、前記第 1 の発光層との間に設けられ、発光性物質及び電解質を含み、発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第 1 の発光層よりも、小さい第 2 の発光層を具備することを特徴とする。

【0 0 1 2】本発明は、上記発光素子において、前記一対の電極の間に、前記固定されたイオンの荷電と逆の符号の電荷を与える電極と対をなす電極に接して設けられ、発光性物質を含み、発光層中の全イオン基数に対する発光層中で位置が固定されたイオンのイオン基数の比が、前記第 1 の発光層よりも、小さい第 3 の発光層を具備することを特徴とする。

【0 0 1 3】以下、本発明についてより詳細に説明する。本発明で用いられる電極は平行平板電極であって、対向する一対の電極の間隙に発光層が挟持される。

【0 0 1 4】電極材料としては、カーボンや、Pt、Au、Pd、Ag、Cu、Pb、Sn、Ni、Co、Ti、In、Cd、Fe、Ga、Zn、V、Mn、Ce、Al、Nd、Mg、Na、Ca、Sr、Ba、K、Rb、Cs、Li、W等の金属またはこれらの金属を含有する合金が用いられる。また、シリコン、ゲルマニウム、砒化ガリウム、窒化ガリウム等の無機半導体やこれらに不純物をドーブしたものの、又は、ポリアニリン、ポ

リピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマー等も用いることができる。

【0 0 1 5】電極として、ガラスや樹脂等の表面に導電層が形成された透明電極又は半透明電極を用いると、発光光を電極を透過させて電極面から取り出すことができるので好ましい。電極表面を白金黒のような電気伝導性の多孔質物質で覆うと、基板の実質的な表面積を増大できるため、発光層への電荷の注入が容易になり好ましい。

【0 0 1 6】本発明で用いられる発光性物質は、可視光領域及び紫外光領域に蛍光を発する有機発光材料であれば特に制限されないが、成膜性が高いこと、ラジカルアニオン及びラジカルカチオンの双方の状態で安定であること、及び耐久性が高いこと等から、ポリパラフェニレン等の芳香族系共役系高分子、ポリアセチレン等の脂肪族系共役系高分子、ポリピロールやポリチオフェン等の複素環式共役系高分子、ポリアニリン等の含ヘテロ原子共役系高分子、ポリ（フェニレンビニレン）やポリ（アリーレンビニレン）等の上記共役系高分子の構成単位が交互に結合した構造を有する複合型共役系高分子等が好適に用いられる。

【0 0 1 7】本発明でいう電解質は、陽イオン及び陰イオンを含むものであり、ラジカルは含まない。本発明で用いられる電解質の陽イオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等のアルカリ金属イオン、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン、 Eu^{3+} 等のランタノイドイオン、 R_4N^+ 、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_4S^+ 、アセチルコリン等の含有機イオン（Rはアルキル基）、 Ag^+ 等の貴金属イオン、さらに、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 等のイオン、アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラデシルアンモニウムイオン、トリベンジルアンモニウムイオン、フェニルアンモニウムイオン等を用いることができる。

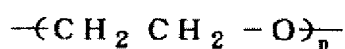
【0 0 1 8】本発明で用いられる電解質の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、過塩素酸イオン、臭素酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、燐酸イオン、四フッ化硼酸イオン、六フッ化燐酸イオン、四塩化アルミニウムイオン、（ノルマルブチレート）、三フッ化メタンスルホン酸イオン、三フッ化メタンスルホンアミドイオン、酢酸イオン、三フッ化酢酸イオン、テトラフェニル硼酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオン（カムフォアサルホネート）、ピクリン酸イオン、サリチル酸イオン（サリシネート）、チオシアン酸イオン、安息香酸イオン等を用いることができる。

【0 0 1 9】これらのイオンは、発光性物質が高分子である場合には、この発光性物質の主鎖または側鎖にイオ

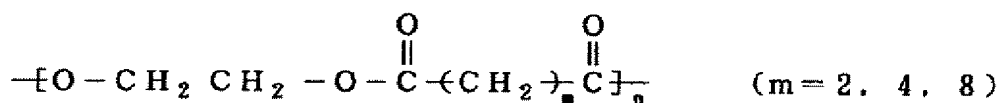
ン基として存在することによって、発光層中に固定することができる。この場合、発光性物質1分子あたりに固定されるイオン基の数は、発光性物質ポリマー1分子を構成するモノマーの数の0.001~50%であることが好ましい。固定されるイオン基の数が50%を超えると、電荷の移動が過剰に抑制されるため、再結合が生じにくくなり、0.001%未満の場合は、電荷の移動速度を遅くすることができない。

【0020】また、イオンの固定は、高分子の発光性物質の主鎖又は側鎖に存在することによってのみなされるのではなく、主鎖又は側鎖にイオン基を有する発光性物質ではない高分子化合物を発光層に添加することによ

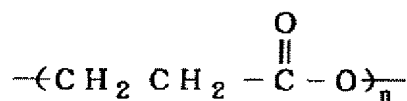
化学式1



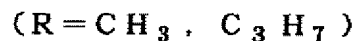
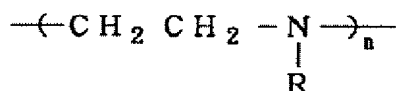
化学式3



化学式4



化学式6



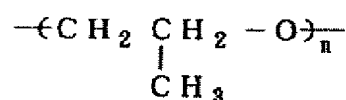
また、上記ポリエーテルは、下記化学式8~20で示される無定型高分子であってもよい。

てなされても良い。この場合、高分子としては、下記化学式1及び2等で示されるポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル骨格を有する化合物、下記化学式3及び4等で示されるポリエチレンサクシネート、ポリ-β-プロピオラクトン等のポリエステル骨格を有する化合物、下記化学式5及び6等で示されるポリエチレンイミン等のポリアミン骨格を有する化合物、下記化学式7等で示されるポリアルキレンスルフィド等のポリスルフィド骨格を有する化合物等から構成されることが好ましい。

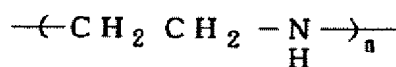
【0021】

【化1】

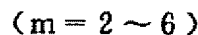
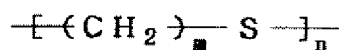
化学式2



化学式5



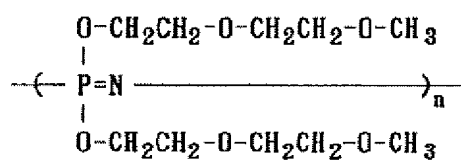
化学式7



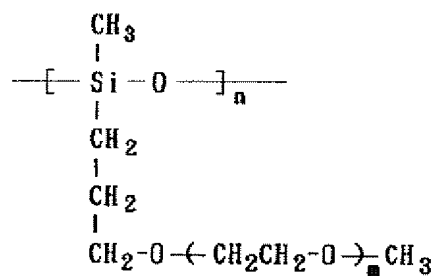
【0022】

【化2】

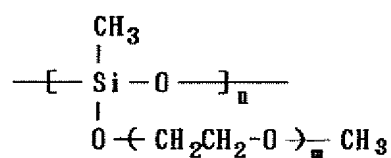
化学式 8



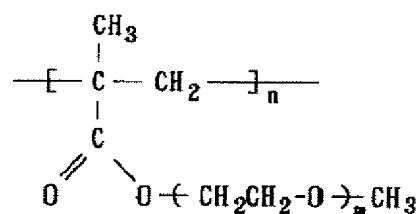
化学式 9



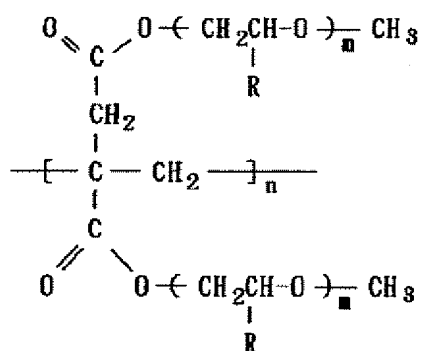
化学式 10



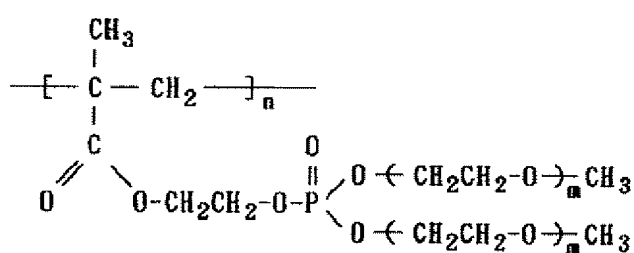
化学式 11



化学式 12



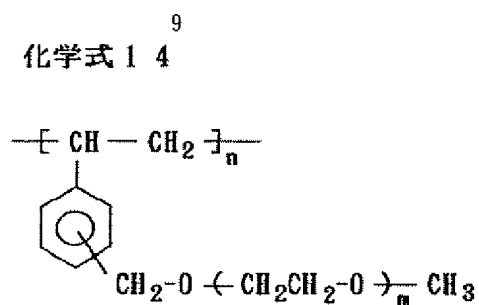
化学式 13

(R=H, CH₃)

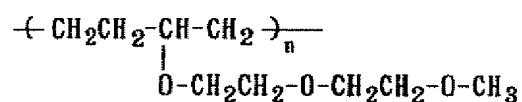
【0023】

【化3】

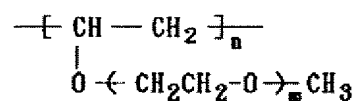
化学式 1 4



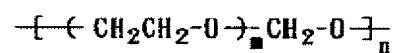
化学式 1 5



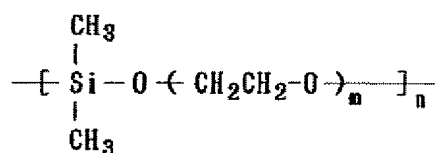
化学式 1 6



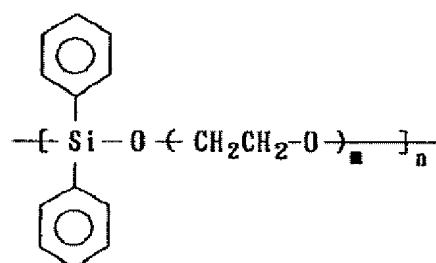
化学式 1 7



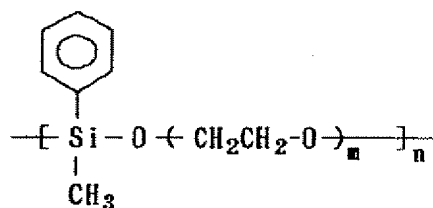
化学式 1 8



化学式 1 9



化学式 2 0



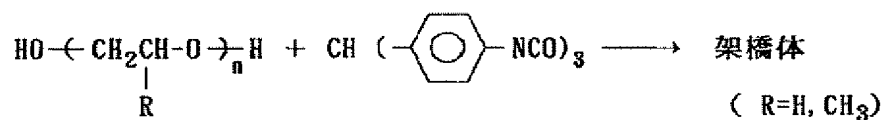
【0024】また、上記ポリエーテルは、以下の化学反応式 1～5 の反応生成物及び化学式 2 1～2 3 で示されるような、力学的強度を保持したまま無定型化したポリ

エーテル架橋体であってもよい。

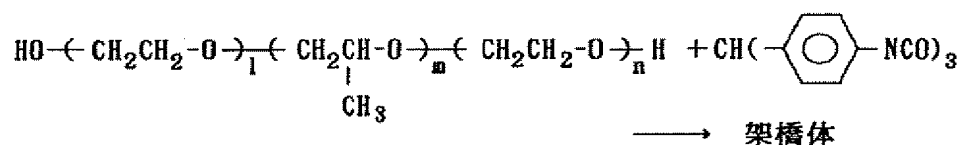
【0025】

【化 4】

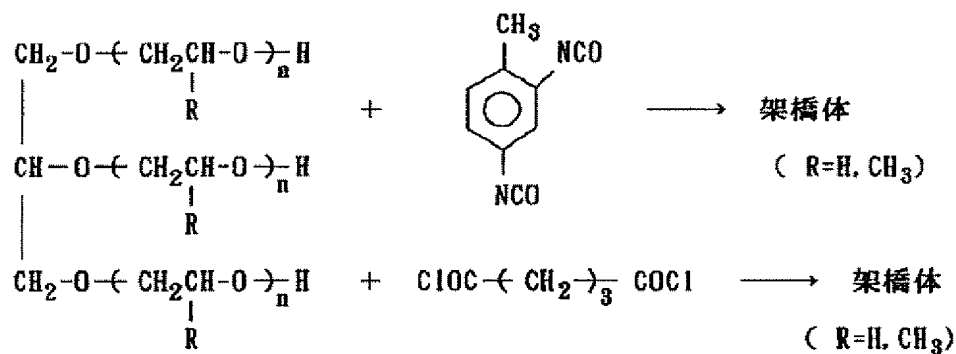
化学反応式 1



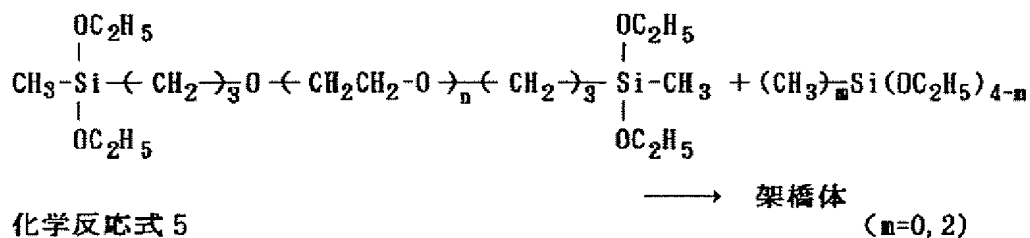
化学反応式 2



化学反応式 3



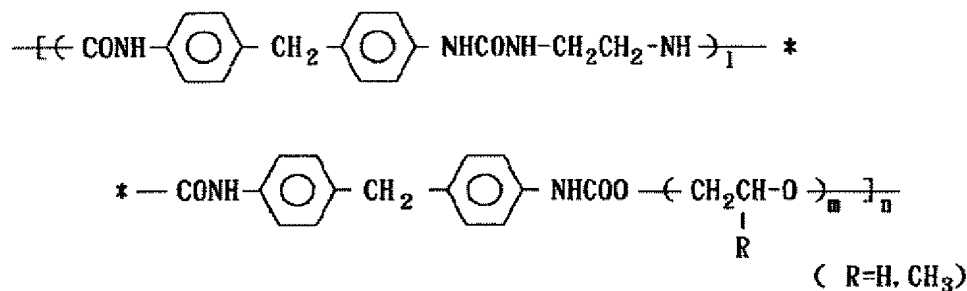
化学反応式 4



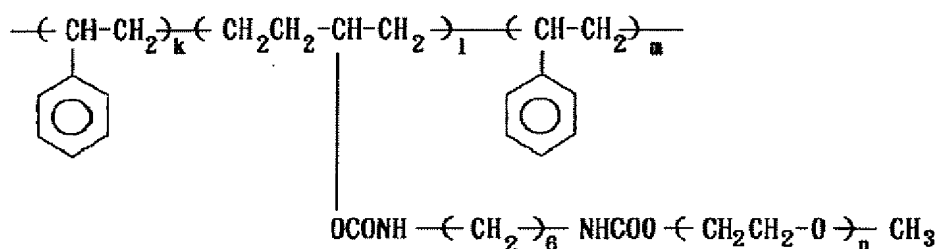
化学反応式 5



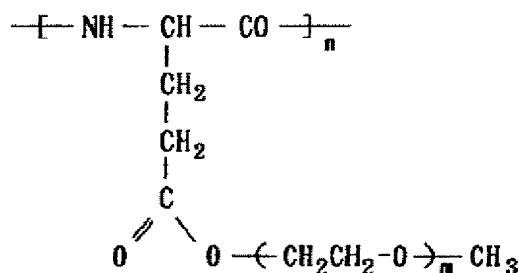
化学式 2 1



化学式 2 2



化学式 2 3



【0027】また、本発明で、発光層中に位置が固定されるイオンが陽イオン基である場合は、クラウンエーテル誘導体等、陽イオン基で構成される錯体を発光層中に存在させることにより、発光層中に固定されるものであってもよい。このような陽イオンとして、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及びテトラメチルアンモニウムイオン等を用いることができる。

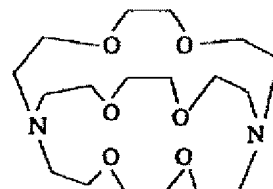
【0028】陽イオン基を固定するのに用いられるクラウンエーテル誘導体としては、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等のクラウンエーテル類、ジアゾ-12-クラウン-4、ジアゾ-15-クラウン5、ジアゾ-18-クラウン-6等のジアゾクラウンエーテル類、及び以下の化学式24で示されるようなクリプタント類等が挙げられる。クラウンエーテル誘導体は、高分子の主鎖又は側鎖に直接結合されても 50

よいし、 $-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{O}-$ 等を介して結合されてもよい。

【0 0 2 9】

【化6】

化学式 2 4



【0030】また、本発明で発光層中で位置が固定される陰イオンの陰イオン基は、 $-\text{SO}_3^-$ 基、 $-\text{COO}^-$ 基、 $-\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2^-$ 基、 $-\text{O}^-$ 基等の、陽イオン交換樹脂で用いられる陰イオン基であることが好ましい。

【0031】本発明で発光層中で位置が固定される陽イオンの陽イオン基は、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、基、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基等の、陰イオン交換樹脂で用いられる陽イオン基であることが好ましい。

【0032】これらのイオン基は、高分子の主鎖または側鎖に直接結合されてもよいし、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-$ 、 $-\text{O}-$ 等を介して結合されてもよい。本発明の発光素子は、その発光層中に溶媒を含むことができる。用いる溶媒は、発光性物質の酸化および還元電位よりも広い電位窓を有している必要がある。電位窓が発光性物質の酸化および還元電位よりも狭い場合、電圧の印加により溶媒の酸化又は還元が優先的に生じてしまうため、発光が観測されなくなってしまうため好ましくない。また、溶媒の比誘電率 ϵ_r は、電解質をイオンに電離させることが必要であるので、高い値であることが好ましく、20以上であることが好ましい。

【0033】用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、モノグリム(1,2-ジメトキシエタン)、アセトン、4-メチル-2-ペンタノン、アセチルアセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アンモニア、エチレンジアミン、ピリジン、ホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジクロロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、酢酸、無水酢酸、1,2-ジクロロエタン、およびベンゾニトリル等を挙げることができる。

【0034】このような溶媒を用いた場合、電極上に多孔質高分子薄膜を設けてもよい。このような多孔質高分子薄膜を用いると、溶液を含有させてゲル状にすることができるので、好適に素子を封止することができる。多孔質高分子薄膜として、Li二次電池等でセパレータとして用いられるポリエチレンやポリプロピレン等を用いると、電解質イオンの移動を妨げることがないため好ましい。

【0035】本発明の発光素子において、発光層に対して発光性物質を5~95重量%含有することが好ましく、より好ましくは10~90重量%である。発光性物質が5重量%未満の場合、発光層に注入された電子やホールホッピング距離が大きくなるため、発光素子の電圧印加に対する応答速度が低下してしまう。発光性物質が95重量%を超える場合、電極界面での電気二重層の形成が、電解質イオンの濃度が低いために妨げられ、電荷の注入が起こりにくくなる。

【0036】発光性物質に対して電解質は、第1の発光層では、5~95重量%、第2の発光層では5~95重量%、第3の発光層では5~95重量%であることが好ましい。

【0037】本発明の発光素子の発光層は、電解質として上記高分子と塩との複合体である固体電解質を用いる場合は、固体電解質と発光材料との混合物を溶媒に溶解し、スピンコーティング、キャストリング、ディッピング、バーコート、ロールコート等の方法により、基板上に形成される。この溶媒は、任意に除去することができる。また、形成された発光層に溶媒を含浸させて、ゲル状にしてもよい。

【0038】電解質として溶液状の電解質を用いる場合は、キャストリングやディッピング等の方法により形成される。これら発光層は、陰極上に積層して形成してもよく、陽極上に積層して形成してもよい。陰極又は陽極上に積層された発光層上への、陽極又は陰極の設置は、蒸着法やスパッタ法等の薄膜形成法により、又は導電性膜が設けられた基板を発光層に接触させることにより行われる。

【0039】本発明の発光素子は、防湿シートで被覆されてもよい。この防湿シートとしては、アルミニウム等の金属箔、またはアルミニウムとポリエチレンからなる金属ラミネートフィルム等を用いることができる。防湿シートを用いて素子を封止する際、ホットメルト型シール材を用いることが好ましい。このホットメルトシール材に、シリカ粉末、メレキュラーシーブ、ナイロン6、ナイロン6,6などの高吸水性樹脂粉末等の吸湿剤を含有させるとさらに好ましい。

【0040】このようにして得られる本発明の発光素子は、通常0.5~10V程度の直流電圧で駆動され、 $0.1\sim 1,000\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流値を示し、 $0.0005\sim 10,000\text{cd}/\text{m}^2$ 程度の発光輝度を得ることができる。また、発光材料を適当に選択することにより、発光色を任意に変えることができる。

【0041】以下、本発明の原理について説明する。ECL素子において、発光層に電子またはホールが電気化学的に注入されると、それぞれの電荷は、発光層に含まれるカウンターイオンによって安定化される。安定化されたそれぞれの電荷は、拡散とドリフトにより移動し、発光性物質の分子内では主鎖中をスライディングして移動し、発光性物質分子間にはホッピング過程によって移動する。そして、これら電荷のスライディングやホッピングによる移動の際には、カウンターイオンの移動を伴うことが知られている。

【0042】本発明者らは、この発光層中の電荷とカウンターイオンとの関係について研究したところ、発光層中における電子やホールの移動速度は、それぞれのカウンターイオンの発光層中での移動速度と相関があることを見出した。すなわち、発光層中での、カウンターイオンの移動速度を制御することにより、電子やホールの移動速度を制御することができるのである。

【0043】この知見に基づくと、カウンターイオンの移動速度を遅くすることにより、一方の電極から発光層

に注入された電子又はホールが再結合することなく対向する電極へ到達してしまうのを防ぐことができる。したがって、イオンとして、発光層中に位置が固定されたものを多く用いることにより、イオンの移動速度を遅くさせ、発光効率を高めることが可能となる。

【0044】イオンの位置を固定する方法としては、イオン基が結合した高分子（高分子イオン）、あるいはクラウンエーテル誘導体と陽イオンとの錯体を発光層中に存在させる方法などがある。どちらの方法も、イオンを大きくすることにより、発光層中での移動を抑制するものである。

【0045】高分子イオンを用いる場合は、電解質イオンの全てを高分子イオンにしてしまうと、用いる材料によっては、電荷の移動が極端に妨げられてしまうおそれがある。したがって、用いる材料に応じて、適当な量の低分子のイオンを含有させることが好ましい。発光層中の全陰イオン基数に対する高分子に固定された陰イオン基数の比は、0.0001～0.99であることが好ましく、より好ましくは0.01～0.9である。この比が0.99よりも高い場合は、ホールの移動が極端に妨げられてしまい、また、0.0001より低い場合は、ホールの移動速度を遅くする効果が得られない。また、発光層中の全陽イオン基数に対する高分子に固定された陽イオン基数の比は、0.0001～0.99であることが好ましく、より好ましくは0.01～0.9である。この比が0.99よりも高い場合は、電子の移動が極端に妨げられてしまうおそれがあり、0.0001より低い場合は、電子の移動速度を遅くする効果が得られないことがある。

【0046】この固定させるイオンとしては、陰イオン又は陽イオンのどちらか一方を、又はこれらの両方を用いることができる。陰イオンのみを用いる場合は、ホールの移動速度を選択的に遅くすることができ、陽イオンのみを用いる場合は、電子の移動速度を選択的に遅くすることができる。多くのECL素子において、ホールの移動速度は、電子の移動速度に比べて速いことが本発明者らにより確認されており、このようなECL素子では、特に、ホールの移動速度を遅くすることが発光効率を高めるのに効果的であると考えられる。

【0047】以上、発光層が単一の層からなる発光素子について説明したが、発光層を多層構造にしてもよい。上記発光層と、この発光層よりも発光層中に位置が固定されたイオンの比率が低い発光層とを組合せても、再結合して励起子を形成することなく電極間を移動する電荷を減らすことができる。ここで、発光層中に位置が固定されたイオンの比率が低い発光層とは、上記発光層に対して相対的に、高分子イオン又はクラウンエーテル誘導体と陽イオンとの錯体の比率が低い発光層のことであり、この発光層は高分子イオン又はクラウンエーテル誘導体と陽イオンとの錯体を含まなくてもよい。

【0048】陽極側に固定された陰イオンの比率が低い発光層を設け、陰極側に固定された陰イオンの比率が高い発光層を設けた場合、陽極側では、陰イオンの移動が比較的自由に行われる。したがって、電圧の印加により、上記発光層が単一の層からなる場合に比べて、陽極近傍に電気二重層が良好に形成され、ホールの注入効率を高めることができる。

【0049】また、このホールの発光層中での移動は、前述のように、陰イオンの移動を伴う。そのため、ホールが、固定された陰イオンの比率が高い発光層に注入されるには、同時に、固定されていない陰イオンも高分子陰イオンの比率が高い発光層へと移動する必要がある。しかし、この固定された陰イオンの比率が高い発光層では既に陰イオン濃度が高いため、固定されていない陰イオンの侵入が妨げられてしまう。したがって、固定された陰イオンの比率が高い発光層へのホールの注入は生じにくくなる。

【0050】さらに、例えば、ホールが固定された陰イオンの比率が高い発光層に注入されたとしても、そのほとんどが固定された陰イオンによりトラップされる。また、電子は固定されていない陽イオンを伴って移動するため、この高い陰イオン濃度により移動を妨げられることはない。したがって、固定された陰イオンの比率が高い発光層にトラップされたホールは、容易に電子と再結合して励起子を形成することができるため、ホールの陰極での還元が生じにくくなり、発光効率が向上する。

【0051】電子の電極間の移動を減らす場合も同様に、陰極側に固定された陽イオンの比率が低い発光層を設け、陽極側に固定された陽イオンの比率が高い発光層を設けることが好ましい。

【0052】また、陰極側に固定された陰イオンの比率が高い発光層を設け、さらに、陽極側に固定された陽イオンの比率が高い発光層を設けてもよい。このように発光層を形成すると、発光層に注入された電荷の対向する電極への移動が、ホールと電子の両方について減少されるため好ましい。

【0053】以上のように、発光層を、固定されたイオンの比率が低い発光層と固定されたイオンの比率が高い発光層とで構成することにより、電荷の電極間の移動を減少させることができるが、同時に、電荷の注入効率の低下をもたらすことがある。例えば、陰極側に固定された陰イオンの比率が高い発光層が設けられている場合は、陽イオンが陰極近傍へ移動しても、陰イオンが多数存在するため、電氣的に中和されてしまい、陰極近傍に電気二重層が形成されにくくなる。そのため、陰極での電子の注入効率が低下してしまうのである。

【0054】このような場合、陰極と、固定された陰イオンの比率が高い発光層との間に、さらに固定された陰イオンの比率が低い発光層を設けることが好ましい。この陰極に接した発光層では、固定された陰イオンの比率

が低いため、陰極近傍に電気二重層が良好に形成され、電子の注入効率の低下が生じにくくなる。

【0055】以上、陰極での電子の注入効率について述べたが、陽極でのホール注入についても同様に、陽極と、固定された陽イオンの比率が高い発光層との間に、さらに固定された陽イオンの比率が低い発光層を設けることにより、ホールの注入効率の低下が生じない。

【0056】これらの発光層を組合せて素子を構成すると、電子およびホールの発光層への高い注入効率を実現することができ、さらに、これら電荷が対向する電極へ移動することを防いで、高い発光効率を実現することができる。

【0057】この電極に接し、固定されたイオンの比率が低い発光層は、イオンを含まなくてもよい。この場合、発光素子作製時には上記発光層には電解質が含まれない。しかし、素子を駆動することにより、例えば、陰極側に設けられた上記発光層には、電圧印加及び陰極から供給される電子のために、隣接する発光層から陽イオンが供給され、陰イオンに比べて陽イオンの濃度が高くなる。このように、陰極側に設けられた上記発光層中の陽イオンの濃度を高くすると、陽イオンにより電子が安定化されるため、電子の密度が高くなり、ホールとの再結合確率が増大し、高い発光効率となる。

【0058】さらに、陽極側に設けられた上記発光層中ではホールに比べて電子の密度が高くなるため、陽極から注入され再結合せずにこの発光層まで到達したホールの再結合の確率を増加させ、陰極での還元を減少させることができる。したがって、発光効率を向上させることができるのである。

【0059】これは、陽極側に設けられる固定されたイオンの比率が低い発光層においても同様であり、発光層中に電解質を含ませずに素子を作製することにより、ホールの注入が容易になり、陽極での電子の還元を減少させ、発光効率を向上させることができる。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。

（実施例1）図1に示す発光素子を、以下の方法で作製した。

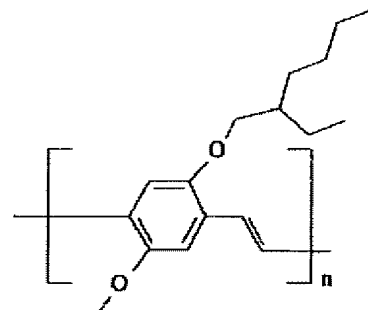
【0061】まず、ガラス基板11の一表面に、陽極として、面積抵抗率が $15\Omega/\text{sq}$ で、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ のITO電極12を形成した。次に、以下の化学式25で示される発光性物質1g、ポリエチレンオキシド1g、及びポリエチレンオキシドのエチレンオキシド基数とリチウム原子数との比が1:0.05となるように計量したLiCF₃SO₃とポリスチレンスルホン酸リチウムとの混合物の塩化メチレン-メタノール混合溶液を調製した。なお、LiCF₃SO₃とポリスチレンスルホン酸リチウムとは、それぞれのリチウム原子の比が4:1になるように混合した。すなわち、発光層中の全

陰イオン基数に対する固定された陰イオンの陰イオン基数の比は0.2である。また、塩化メチレンとメタノールとは、それぞれの体積が10:1となるように混合した。

【0062】

【化7】

化学式25



【0063】上記溶液を、アルゴンガス中で、ITO電極12及びガラス基板11上に塗布し、200℃で0.5時間真空中で乾燥することにより、厚さ400nmの発光層13を形成した。

【0064】この発光層13上に、 $1\times 10^{-4}\text{ torr}$ の減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して、陰極として、厚さが50nm、面積が $8\times 8\text{mm}$ のアルミニウム電極16を設けることにより発光素子を作製した。

【0065】（比較例1）LiCF₃SO₃とポリスチレンスルホン酸リチウムとの混合物のかわりに、LiCF₃SO₃のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、発光層の厚さが400nmの発光素子を作製した。すなわち、発光層中の全陰イオン基数に対する固定された陰イオンの陰イオン基数の比は0である。

【0066】（実施例2）図2に示す発光素子を、以下の方法で作製した。まず、比較例1と同様にして、ITO電極22及びガラス基板21上に、厚さ400nmの発光層23を形成した。

【0067】次に、この発光層23上に、LiCF₃SO₃とポリスチレンスルホン酸リチウムとの混合物のかわりに、ポリスチレンスルホン酸リチウムのみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、さらに厚さ100nmの発光層24を形成し、アルミニウム電極26を設けて発光素子を作製した。すなわち、発光層中の全陰イオン基数に対する固定された陰イオンの陰イオン基数の比は1である。

【0068】（実施例3）図3に示す発光素子を以下の方法で作製した。まず、実施例2と同様にして、ITO電極32及びガラス基板31上に、厚さ400nmの発光層33及び厚さ100nmの発光層34を形成した。

【0069】次に、この発光層34上に、比較例1と同様にして厚さ50nmの発光層35を形成し、アルミニウム電極36を設けて発光素子を作製した。以上のように

にして作製されたそれぞれの発光素子について、3 V 及び 4 V の直流電圧を印加して、定電圧駆動した際の電流値 I (mA/cm^2)、及び素子外部で検出されるフォトン数を素子を通れたキャリア数で割ることにより得られる外部量子収率 Ψ を測定した。なお、それぞれの測定

は、電圧印加から 3 分間フォーミングを行った後に実施した。その結果を以下の表 1 に示す。

【0070】

【表 1】

印加電圧	3 V		4 V	
	I (mA/cm^2)	Ψ (%)	I (mA/cm^2)	Ψ (%)
実施例 1	53	1.02	115	0.80
実施例 2	28	1.76	62	1.72
実施例 3	51	1.70	111	1.68
比較例 3	60	0.40	132	0.28

【0071】実施例 1～3 及び比較例 1 の発光素子と比較すると、実施例 1～3 の発光素子は全て外部量子収率 Ψ が高くなっている。これは、陽極から発光層に注入されたホールが、発光層中で高分子に固定されている陰イオンにより動きが拘束されるために、電子と再結合して励起子形成せずに陰極に到達する比率が減少したためである。

【0072】また、実施例 1 と比較例 1 の発光素子と比較すると、比較例 1 の発光素子では、印加電圧を 3 V から 4 V に高くすると、外部量子収率が約 3 割減少するが、実施例 1 の発光素子では、この減少率は約 2 割程度と少なくなっている。したがって、実施例 1 の発光層が単層である発光素子では、外部量子収率が改善され、特に高電圧領域において、その傾向が顕著になる。

【0073】実施例 1 と比較例 1 の発光素子とでは、実施例 2 の発光素子が、発光層と陰極との間に、高分子に固定された陰イオンの濃度が高い層をさらに含む点で異なっている。この層を設けることにより、電子と再結合して励起子を形成せずに陰極に到達するホールの比率がさらに減少したため、比較例 1 の発光素子に比べて外部量子収率が向上している。しかし、その一方で、この層を設けることにより、電子の注入効率が低下したため、電流値が低下した。

【0074】実施例 2 と実施例 3 の発光素子とでは、実施例 3 の発光素子が、実施例 2 の発光層と陰極との間に、高分子に固定された陰イオンの濃度が低い層をさらに含む点で異なっている。この層を設けることにより、実施例 2 の発光素子に比べて電子の注入効率が向上したため、電流値が大きく向上した。また、この層を設けることによる、外部量子収率の変動はごく僅かであった。

【0075】(実施例 4) 以下に示すようにして、4 種類の溶液を調製した。まず、溶液 A は、以下の化学式 26 で示される発光性物質前駆体 780 mg、ポリエチレンオキシド 350 mg、及びポリエチレンオキシドのエチレンオキシド基数に対するリチウム原子数の比が 0.1 となるように計算された LiCF_3SO_3 の混合物をメタノールに溶解して調製した。

【0076】次に、溶液 B は、ポリエチレンオキシド 3

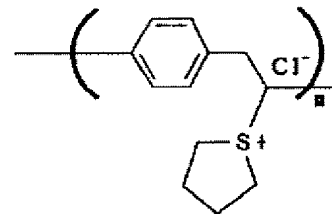
00 mg、及びポリエチレンオキシドのエチレンオキシド基数に対するリチウム原子数の比が 0.1 となるように計量されたポリスチレンスルホン酸リチウムの混合物をメタノールに溶解して調製した。

【0077】溶液 C は、以下の化学式 26 で示される発光性物質前駆体 780 mg とポリエチレンオキシド 350 mg とをメタノールに溶解して調製した。また、溶液 D は、以下の化学式 26 で示される発光性物質前駆体 780 mg、ポリエチレンオキシド 350 mg、ポリエチレンオキシドのエチレンオキシド基数に対するリチウム原子数の比が 0.1 となるように計量された LiCF_3SO_3 、 SO_3 、及び LiCF_3SO_3 、 SO_3 と等モルの 12-クラウン-4 の混合物をメタノールに溶解して調製した。なお、以下の化学式 26 で示される発光性物質前駆体は、素子作製の際に化学反応を起こし、以下の化学式 27 で示される発光性物質に変化する。

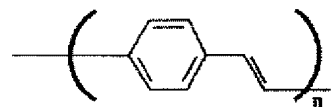
【0078】

【化 8】

化学式 26



化学式 27



【0079】実施例 1 で用いたのと同様の ITO 電極が設けられたガラス基板上に、これらの溶液を用いて、ス

ピンコートにより複数の発光層を積層し、実施例 1 と同様にして電極を設けて発光素子を作製した。用いる溶液の種類、積層順序、及び積層数等を変更して、7つの発光素子を作製し、それぞれの発光素子について3分間のフォーミングの後、4Vの定電圧駆動下での電流値と外

表 2

	スピコート順序	4 V	
	陽極側 → 陰極側	I (mA/cm ²)	η (%)
素子1	C A A A A A A	287	0.014
素子2	A A A A A A C	8	0.017
素子3	A A A A A A B A	281	0.052
素子4	C A A A A A B A	263	0.069
素子5	C A A B A B A B A	234	0.11
素子6	C D D A B A B A B A	203	0.28
比較用素子	A A A A A A A	293	0.0071

【0081】なお、表中でスピコート順序とは、スピコートに用いた溶液の種類及び陽極側からの積層順序を示している。また、溶液A、C及びDを用いた場合、スピコート1回当たりで形成される発光層の膜厚は、50nmであり、溶液Dを用いた場合は10nmであった。

【0082】表2において、素子1、2は参考例であり、素子3～6は本発明の実施例であり、比較用素子は従来の素子である。素子1～6と、比較用素子とを比較すると、素子1～6の外部量子収率は、比較用素子の外部量子収率に比べて全て高くなっている。

【0083】素子1と比較用素子とでは、陽極に接した層が素子1ではC溶液から形成され、比較用素子ではA溶液から形成されている点で異なっている。素子1のC溶液からなる層は、素子作製当初はイオンを含んでいない。この素子に電圧を印加すると、陽極近傍には、電場及び陽極から注入されるホールにより、 Li^+ イオンに比べて $CF_3SO_3^-$ イオンの方が速く拡散され、陰イオン濃度が高くなる。そのため、陽極近傍には電子に比べてホールの濃度が高くなり、電子の陽極での酸化が減少され、外部量子収率が向上している。また、A溶液からなる層のかわりにC溶液からなる層を用いることによる電流値の変動は僅かであった。

【0084】素子1と素子2とを比較すると、素子1では、C溶液からなる層が陽極側に設けられ、素子2では、陰極側に設けられている点で異なっている。両者を比較すると外部量子収率はほとんど変わらないが、素子2では電流値が大きく減少している。これは、C溶液からなる層を陰極側に設けることにより、陰極から発光層に導入された電子の陽極での酸化が減少されるが、この層のために陰極近傍に電気二重層が形成されにくくなり、電子の注入効率が低下したからである。

【0085】素子3は、比較用素子の陰極から1番目の層と2番目の層との間に、B溶液からなる層が設けられたものである。素子3において、B溶液中のポリスチレンスルホン酸リチウムは、A溶液中の上記化学式26に

部量子収率ηを測定したところ、以下の表2に示す結果を得た。

【0080】

【表2】

示す化合物とポリイオンコンプレックスをA層との界面にて形成する。この界面では、陰イオンのほとんどがポリマーであり、移動可能な陰イオンは僅かである。そのため、この層に導入されたホールの移動速度は極端に遅くなる。また、このB溶液からなる層には、ポリイオンコンプレックスを形成していたPPV前駆体が真空加熱処理によりポリパラフェニレンとなるため、電子の移動が妨げられることはない。

【0086】素子4と素子3とでは、素子4の陽極に接している層がC溶液で形成されている点、また、素子4と素子1とでは、素子4では陰極に接した層に隣接してB溶液からなる層が形成されている点で異なっている。このように、素子1と素子3とを組合せた構造の素子4は、素子1及び素子3に比べて外部量子収率が高くなっている。これは、B溶液からなる層とC溶液からなる層の発光層への導入が、それぞれ独立に発光効率の向上に寄与しているためである。

【0087】素子4では、発光層中にはB溶液からなる層は1層しか存在していないが、素子5では、B溶液からなる層がさらに2層加えられている。これにより、ホールの電極間の移動がさらに抑制され、発光効率が向上している。

【0088】素子6と素子5とでは、陽極から数えて2層目及び3層目が、素子6ではD溶液からなる点で異なっている。このD溶液からなる層で、12-クラウン-4に対して等モル導入されたりチウムイオンは、12-クラウン-4と錯体を形成して固定される。したがって、この層では、陽イオンの移動が抑制されているため、電子の移動度も抑制される。その結果、電子の陽極での還元が減少され、素子5に比べて発光効率が高くなっている。

【0089】（実施例5）上記化学式26で示される発光性物質前駆体780mg、ポリエチレンオキシド350mg、ポリエチレンオキシドのエチレンオキシド基に対するリチウム原子数の比が0.1となるように計算された $LiCF_3SO_3$ 、及び $LiCF_3SO_3$ に対して

0.9 倍のモル数の 12-クラウン-4 の混合物をメタノールに溶解した。

【0090】この溶液を発光層の形成に用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、発光層の厚さが 400 nm の発光素子を作製した。

（比較例 3）発光層の形成に用いる溶液に、12-クラウン-4 を用いなかったこと以外は実施例 5 と同様にして、発光層の厚さが 400 nm の発光素子を作製した。すなわち、実施例 4 の比較用素子と同様の発光素子を作製した。

【0091】実施例 5 及び比較例 3 の発光素子を、65℃に保たれた Ar 雰囲気の高圧槽に入れ、3 分間のフォーミングの後、4 V の低電圧駆動下での電流値及び外部量子収率 Ψ の測定を行った。表 3 に、その結果を示す。

【0092】

【表 3】

表 3

	I (mA/cm ²)	Ψ (%)
実施例 5	435	0.180
比較例 3	483	0.030

【0093】この表に示される比較例 3 の素子の測定結果と、表 2 に示される実施例 4 の比較用素子の測定結果とを比較すると、比較例 3 の素子の方が、電流値と外部量子収率の両方で高い値が得られている。これは、測定温度を室温（25℃）から、ポリエチレンオキシドの融点よりも高い 65℃に上昇させたため、イオンの移動が容易になったことに起因している。

【0094】すなわち、イオンの移動が容易になったため、電荷の移動も促進され、その結果、電流値と外部量子収率が高くなったのである。実施例 5 と比較例 3 の発光素子の測定結果を比較すると、実施例 5 の素子では電流値が僅かに減少しているが、外部量子収率が大幅に改善されている。これは、以下の理由によると考えられる。

【0095】このような高温条件下では、 CF_3 、 SO_3^- イオンよりも Li^+ イオンの方が動きが活発になるた

め、再結合せずに電極間を移動する電荷が、室温ではホールの方が多かったのに対し、65℃では電子の方が多くなる。実施例 5 の素子では、発光層中に 12-クラウン-4 が導入されているため、 Li^+ イオンがこれに捕獲されて、発光層中での移動速度が減少する。そのため、電子の動きが抑制されて、ホールと電子の移動速度のバランスが良好になったため、外部量子収率が向上したのである。

【0096】

10 【発明の効果】以上示したように、本発明によると、位置が固定された陽イオン又は陰イオンを含む発光層を用いることにより、再結合による励起子を形成せずに電極間を移動する電子又はホールを減少させ、発光素子の発光効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例に係る発光素子の一断面図。

【図 2】本発明の他の実施例に係る発光素子の一断面図。

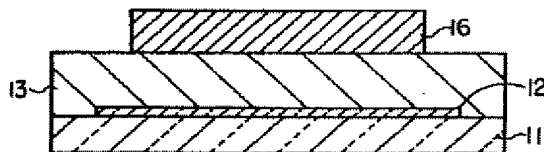
【図 3】本発明の他の実施例に係る発光素子の一断面図。

20 図。

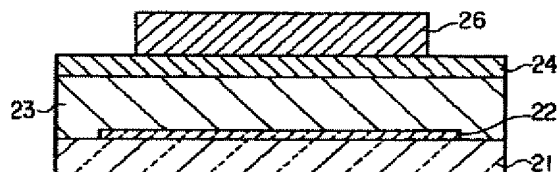
【符号の説明】

- 11…ガラス基板
- 12…ITO 電極
- 13…発光層
- 16…アルミニウム電極
- 21…ガラス電極
- 22…ITO 電極
- 23…発光層
- 24…発光層
- 26…アルミニウム電極
- 31…ガラス電極
- 32…ITO 電極
- 33…発光層
- 34…発光層
- 35…発光層
- 36…アルミニウム電極

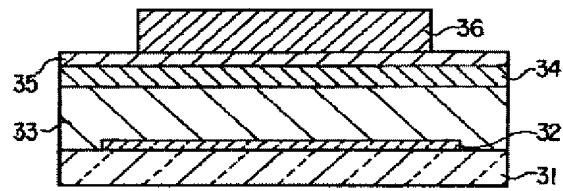
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内